

JP2000302876

Publication Title:

**PRODUCTION OF WATER ABSORPTIVE RESIN POWDER, WATER
ABSORPTIVE RESIN POWDER AND ITS USE**

Abstract:

Abstract of JP2000302876

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing water absorptive resin powder having high liquid permeability and, at the same time, high water absorbability, water absorptive powder and its use. **SOLUTION:** A process for producing water absorptive resin powder by obtaining water absorptive crosslinked polymer particles through an aqueous solution polymerization step comprises a step of abrading the crosslinked polymer particles to increase the bulk density up to not less than 0.72 (g/ml). The water absorptive resin powder is in an indefinite crushed shape and has a bulk density of not less than 0.74 (g/ml) and a water absorption ratio for a 0.9 wt.% physiological saline under a pressure of 0.7 psi (4.83 kPa) of not lower than 20 (g/g). An absorber comprises the water absorptive resin powder and a fiber base material. An absorbent article comprises an absorption layer composed of the absorber. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-302876
(P2000-302876A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 J 3/12	C E R	C 0 8 J 3/12	C E R Z C E R A
A 6 1 L 15/00		A 6 1 L 15/00	
B 0 1 J 20/26		B 0 1 J 20/26	D
20/30		20/30	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-35941(P2000-35941)
 (22) 出願日 平成12年2月14日 (2000. 2. 14)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-36407
 (32) 優先日 平成11年2月15日 (1999. 2. 15)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (72) 発明者 初田 卓己
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
 1 株式会社日本触媒内
 (72) 発明者 池内 博之
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
 1 株式会社日本触媒内
 (74) 代理人 100073461
 弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂粉末の製造方法、吸水性樹脂粉末、およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 高い通液性を有し、かつ、吸水性も高い吸水性樹脂粉末の製造方法、吸水性樹脂粉末、およびその用途を提供する。

【解決手段】 本発明の吸水性樹脂粉末の製造方法は、水溶液重合工程を経て吸水性の架橋重合体粒子を得る吸水性樹脂粉末の製造方法において、前記架橋重合体粒子を高比重が0.72 (g/ml) 以上に増大するまで研磨する工程を含むことを特徴とする。本発明の吸水性樹脂粉末は、高比重が0.74 (g/ml) 以上であり、かつ、0.9重量%生理食塩水に対する0.7 psi (4.83 kPa) 加圧下の吸水倍率が20 (g/g) 以上の不定形破砕状であることを特徴とする。また、本発明の吸収体は、前記吸水性樹脂粉末と繊維基材とを含んでなることを特徴とし、本発明の吸収性物品は、前記吸収体からなる吸収層を含んでなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】嵩比重が $0.74(g/ml)$ 以上であり、かつ、 0.9 重量%生理食塩水に対する $0.7psi(4.83kPa)$ 加圧下の吸水倍率が $20(g/g)$ 以上である、不定形破砕状吸水性樹脂粉末。

【請求項2】請求項1に記載の不定形破砕状吸水性樹脂粉末と繊維基材とを含んでなる、吸収体。

【請求項3】請求項2の吸収体からなる吸収層を含んでなる、吸収性物品。

【請求項4】請求項2の吸収体からなる吸収層を含んでなり、前記吸収体中の不定形破砕状吸水性樹脂粉末の割合が 30 重量%以上である、オムツである吸収性物品。

【請求項5】水溶液重合工程を経て吸水性の架橋重合体粒子を得る吸水性樹脂粉末の製造方法において、前記架橋重合体粒子を嵩比重が $0.72(g/ml)$ 以上に増大するまで研磨する工程を含むことを特徴とする、不定形破砕状吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項6】粉砕により架橋重合体粒子を得る工程を含む場合において、前記粉砕を、前記研磨と同時に、請求項5に記載の不定形破砕状吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項7】前記研磨を、架橋重合体粒子の比表面積が減少するような条件で行う、請求項5または6に記載の不定形破砕状吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項8】前記研磨後に吸水性樹脂粉末の表面近傍を架橋させる工程を含む、請求項5から7までのいずれかに記載の不定形破砕状吸水性樹脂粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸水性樹脂粉末の製造方法、吸水性樹脂粉末、およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料には、その構成材として、体液を吸収させることを目的とし吸水性樹脂（吸水剤）が幅広く使用されている。上記の吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体ケン化物、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物又はこれらの架橋体、及びカチオン性モノマーの架橋体等が知られている。

【0003】上記の吸水性樹脂が備えるべき特性として、従来より体液等の水性液体に接した際の優れた吸水量や吸水速度、ゲル強度、水性液体を含んだ基材から水を吸い上げる吸引力等が唱えられている。そして、従来よりこれらの特性を複数併せ持ち、紙オムツや生理用ナプキン等の衛生材料に用いられた場合に、優れた性能（吸収特性）を示す吸水性樹脂、または、該吸水性樹脂を用いた吸収体や吸収性物品が種々提案されている。上

記従来の吸水性樹脂、或いは吸水性樹脂を用いた吸収体や吸収性物品としては、例えば、特定のゲル容量や剪断弾性率、抽出性重合体含量を組み合わせた吸水性樹脂（米国特許第4,654,039号）、吸水量や吸水速度、ゲル強度を特定した吸水性樹脂、および、該吸水性樹脂を用いた紙オムツや生理用ナプキン（特開昭60-185550号公報、特開昭60-185551号公報、特開昭60-185804号公報、米国特許第4,666,975号）、特定の吸水量や吸水速度、ゲル安定性を有する吸水性樹脂を用いた紙オムツ（特開昭60-185805号公報）、吸水量や吸引力、水可溶成分量を特定した吸水性樹脂を用いた吸収性物品（特開昭63-21902号公報）、吸水量や加圧下吸水量、ゲル破壊強度を特定した吸水性樹脂を含有する吸収性衛生用品（特開昭63-99861号公報）、吸水量や加圧下吸水速度を特定した吸水性樹脂を含有する紙オムツ（特開平2-34167号公報）、加圧下吸水量（AUL）や、その粒径を特定した吸水性樹脂を含有する吸水剤（欧州特許第339,461号）、吸水速度（FSR）や5分間での加圧下吸水量を特定した吸水性樹脂を $60\sim100$ 重量%含有する吸水剤（欧州特許第443,627号）、負荷時の変形（DUL）や吸い上げ指数（WI）を特定した吸水性樹脂を少なくとも 30 重量%以上含有する吸水性複合材料（欧州特許第532,002号）、圧力吸収指数（PAI）と16時間抽出性レベルを規定した樹脂を $30\sim100$ 重量%用いる吸収性物品（欧州特許第615,735号）、吸水倍率、吸水速度、加圧下通液性が特定の超吸収性材料からなる吸水性樹脂組成物（米国特許第5985944号）、拡散吸収倍率が特定の吸水剤（米国特許第5760080号）、拡散吸収指数が特定の吸水剤組成物（欧州特許第761241号）、加圧下吸収特性（PUP）や生理食塩水流れ誘動性（SFC）などに特徴あるヒドロゲルを用いた吸収体（米国特許第5562646号）等が知られている。また、吸収性樹脂粉末は、製造プロセスや製造後、（空気）輸送や、吸収性物品に組み込む際の、表面破壊により物性が低下する問題があるが、この物性低下の少ない耐衝撃性に優れた吸水性樹脂も知られている（欧州特許第812873号）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のような種々の改良を吸水性樹脂に施すことにより、吸収体やそれを含む吸収性物品に該樹脂を用いたときの吸水性に係る特性（無加圧下吸水倍率、加圧下吸水倍率など）は、改良前に比較して確実に向上し、高吸水性の紙おむつ等への適用がなされてきている。しかしながら、実際に日常で使用する際に重要となる、樹脂が吸水した後のゲルの粒子間の通液性についてはまだまだ不十分なレベルであり、吸収性物品に含まれる吸水性樹脂全体を十分に活用しているとはいえない。さらに、高加圧下（例えば、幼児の荷重に対応する $0.3psi(2.07kPa)$ ）でのゲルの通液性を確保しようとすると、ゲルの架橋密度を増やし、吸水性能を犠牲にする必要があった。

【0005】従って、本発明の目的は、加圧下において高い通液性を有し、かつ、加圧下においても無加圧下においても吸水性の高い吸水性樹脂粉末の製造方法と、該吸水性樹脂粉末、それを用いた吸収体および吸収性物品を提供することにある。また、本発明の目的は、製造プロセスや製造後、(空気)輸送や、吸収性物品に組み込む際に物性低下の少ない耐衝撃性に優れた吸水性樹脂粉末を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った。その結果、吸水性樹脂の通液性が不十分である原因は、該樹脂粒子が不定形破砕状であり、表面に角ばった部分やヒダヒダの部分があるために、通常、数万から数十万粒以上の該樹脂粒子を含む吸収体や吸収性物品において粒子間の通液可能な空間が不均一となっていることであると考えた。また、粒子表面の角ばった部分やヒダヒダの部分が弱いために、耐衝撃性が低下していると考えた。そして、上記原因を解消するための手段として、樹脂粒子の表面を研磨した後に表面架橋することを着想し、実際に研磨した後に樹脂粒子を表面架橋したところ、吸水性は従来のレベルを保持したまま、加圧下通液性が従来に比べて顕著に向上することを見いだした。また、表面を研磨した吸水性樹脂粉末は、製造プロセスや製造後、(空気)輸送や、吸収性物品に組み込む際に物性低下の少ない耐衝撃性に優れた吸水性樹脂粉末であることを見出した。さらに、上記方法を用いると、高吸水性を有し、かつ、嵩比重が高い、新規な吸水性樹脂粉末が得られることも見つけた。また、不定形破砕状で嵩比重が高い吸水性樹脂粉末は、充填した際の空間が少ないことにもかかわらず、驚くべきことに、粒子間の加圧下の通液性がかえって向上することを見出した。以上のようにして、本発明は完成された。

【0007】すなわち、本発明の不定形破砕状吸水性樹脂粉末は、嵩比重が 0.74 (g/ml) 以上であり、かつ、 0.9 重量\% 生理食塩水に対する 0.7 psi (4.83 kPa) 加圧下の吸水倍率が 20 (g/g) 以上であることを特徴とする。本発明の吸収体は、本発明の不定形破砕状吸水性樹脂粉末と繊維基材とを含んでなることを特徴とする。本発明の吸収性物品は、本発明の吸収体からなる吸収層を含んでなることを特徴とする。本発明の別の吸収性物品は、本発明の吸収体からなる吸収層を含んでなり、前記吸収体中の不定形破砕状吸水性樹脂粉末の割合が 30 重量\% 以上である、オムツであることを特徴とする。

【0008】本発明の不定形破砕状吸水性樹脂粉末の製造方法は、水溶液重合工程を経て吸水性の架橋重合体粒子を得る吸水性樹脂粉末の製造方法において、前記架橋重合体粒子を嵩比重が 0.72 (g/ml) 以上に増大するまで研磨する工程を含むことを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

(吸水性樹脂粉末の製造方法) 本発明の吸水性樹脂粉末の製造工程の例を図1に示す。ただし、本発明の吸水性樹脂粉末の製造工程は、これにより限定されるものではない。本発明の吸水性樹脂粉末の製造方法は、水溶液重合工程を経て吸水性の架橋重合体粒子を得る吸水性樹脂粉末の製造方法において、前記架橋重合体粒子を嵩比重が 0.72 (g/ml) 以上に増大するまで研磨する工程を含むことを特徴とする。

【0010】なお、本発明の吸水性樹脂粉末は、不定形破砕状である。不定形破砕状とは、水溶液重合を経て得られる架橋重合体のゲルまたは乾燥物(好ましくは乾燥物)を粉砕することによって得られる吸水性樹脂粉末であって、形状が一定でない破砕状の粒子(例えば、図2の(A)、(B)で示されるような形状の粒子)である。なお、以下、本発明における不定形破砕状吸水性樹脂粉末を、単に、吸水性樹脂粉末と呼ぶ。本発明の吸水性樹脂粉末の製造に際して使用される前記架橋重合体粒子とは、イオン交換水中において50倍から1000倍という多量の水を吸収し、アニオン性、ノニオン性、カチオン性のヒドロゲルを形成する従来公知の架橋重合体であるか、または、必要に応じて該重合体を乾燥し、乾燥の前および/または後で通常粉砕して得られたものである。このような架橋重合体としては、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物又はこれらの架橋体、カルボキシル基含有架橋ポリビニルアルコール変性物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等の1種または2種以上を挙げることができる。これらの架橋重合体は、1種または混合物でも用いられるが、中でもカルボキシル基を有するものの1種またはその混合物が好ましく、典型的にはアクリル酸及び/又はその塩(中和物)を主成分とする単量体を重合・架橋することにより得られる重合体が主成分とされる。また、上記架橋重合体としては、該架橋重合体中の未架橋の水可溶成分が、好ましくは 20 重量\% 以下、より好ましくは 15 重量\% 以下、さらに好ましくは 12 重量\% 以下、特に好ましくは 10 重量\% 以下のものが用いられる。

【0011】上記アクリル酸塩としては、アクリル酸のナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びアミン塩等を例示することができる。上記架橋重合体は、その構成単位としてアクリル酸 0 モル\% ～ 50 モル\% およびアクリル酸塩 100 モル\% ～ 50 モル\% (但し、両者の合計量は 100 モル\% とする)の範囲にあるものが好ましく、アクリル酸 10 モル

%～40モル%およびアクリル酸塩90モル%～60モル%（但し、両者の合計量は100モル%とする）の範囲にあるものがより好ましい。上記塩を形成させるための架橋重合体の中和は重合前に単量体の状態で行っても良いし、あるいは重合途中や重合後に重合体の状態で行っても良いし、それらを併用してもよいが、重合体の状態で中和を行うと可溶分が少なくなるという利点も有するものの、中和にかなりの長時間を要するため、生産コストの点から重合前の単量体の状態で中和を行う方が好ましい。

【0012】本発明で用いる架橋重合体を得るための単量体は、必要に応じて上記アクリル酸（塩）以外の単量体を含用してもよい。アクリル酸（塩）以外の単量体としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸等のアニオン性不飽和単量体及びその塩；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン、N-ビニルアセトアミド等のノニオン性の親水基含有不飽和単量体；N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、及びこれらの四級塩等のカチオン性不飽和単量体等が挙げられる。これら単量体は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。

【0013】本発明において、アクリル酸（塩）以外の単量体を用いる場合には、該アクリル酸（塩）以外の単量体は、主成分として用いるアクリル酸及びその塩との合計量に対して、好ましくは30モル%以下、より好ましくは10モル%以下の割合である。上記アクリル酸（塩）以外の単量体を上記の割合で用いることにより、最終的に得られる吸水性樹脂粉末の吸収特性がより一層向上すると共に、吸水性樹脂粉末をより一層安価に得ることができる。本発明に用いられる架橋重合体を得るために上述の単量体を重合するに際しては、バルク重合や沈殿重合を行うことが可能であるが、性能面や重合の制御の容易さ、さらに膨潤ゲルの通液性の観点から、上記単量体を水溶液とする。以下による水溶液重合が好まし

い。尚、上記単量体を水溶液とする場合の該水溶液（以下、単量体水溶液と称する）中の単量体の濃度は、特に限定されるものではないが、10重量%～70重量%の範囲内が好ましく、20重量%～40重量%の範囲内がさらに好ましい。また、上記水溶液重合を行う際には、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、併用して用いられる溶媒の種類は、特に限定されるものではない。

【0014】水溶液重合の方法としては、双腕型ニーダー中で単量体水溶液を、得られる含水ゲルを砕きながら重合したり、所定の容器中や駆動するベルト上に単量体水溶液を供給し、重合して得られたゲルをミートチョッパー等で粉碎する方法等が挙げられる。上記の重合を開始させる際には、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、トープチルハイドロパーオキシド、過酸化水素、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩等のラジカル重合開始剤を用いることができる。

【0015】さらに、これら重合開始剤の分解を促進する還元剤を併用し、両者を組み合わせることによりレドックス系開始剤とすることもできる。上記の還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の（重）亜硫酸（塩）、L-アスコルビン酸（塩）、第一鉄塩等の還元性金属（塩）、アミン類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら重合開始剤の使用量は、通常0.001モル%～2モル%、好ましくは0.01モル%～0.1モル%である。これら重合開始剤の使用量が0.001モル%未満の場合には、未反応の単量体が多くなり、従って、得られる重合体中の残存単量体量が増加するので好ましくない。一方、これら重合開始剤の使用量が2モル%を超える場合には、得られる重合体中の水可溶成分量が増加するので好ましくない場合がある。

【0016】また、反応系に放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより重合反応の開始を行ってもよいし、さらに、上記重合開始剤を併用してもよい。尚、上記重合反応における反応温度は、特に限定されるものではないが、15～110℃の範囲が好ましく、20～90℃の範囲内がより好ましい。また、反応時間も特に限定されるものではなく、単量体や重合開始剤の種類、反応温度等に応じて適宜設定すればよい。本発明において用いられる架橋重合体としては、架橋剤を使用しない自己架橋型のものであってもよいが、一分子中に、2個以上の重合性不飽和基や、2個以上の反応性基を有する内部架橋剤を共重合又は反応させたものがさらに好ましい。

【0017】これら内部架橋剤の具体例としては、例えば、N, N-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレー

ト、トリメチルロープロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチルロープロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0018】これら内部架橋剤は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。また、これら内部架橋剤は、反応系に一括添加してもよく、分割添加してもよい。少なくとも1種または2種類以上の内部架橋剤を使用する場合には、最終的に得られる吸水性樹脂粉末の吸収特性等を考慮して、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を重合時に必須に用いることが好ましい。これら内部架橋剤の使用量は、前記単量体に対して、0.005モル%~2モル%の範囲内であることが好ましく、0.02モル%~0.5モル%の範囲内とすることがより好ましく、0.04モル%~0.2モル%の範囲内とすることがさらに好ましい。上記内部架橋剤の使用量が0.005モル%よりも少ない場合、並びに、2モル%よりも多い場合には、十分な吸収特性が得られないおそれがある。

【0019】上記内部架橋剤を用いて架橋構造を重合体内部に導入する場合には、上記内部架橋剤を、上記単量体の重合前あるいは重合途中、あるいは重合後、または中和後に反応系に添加するようにすればよい。尚、上記重合に際しては、反応系に、炭酸(水素)塩、二酸化炭素、アゾ化合物、不活性有機溶媒等の各種発泡剤；澱粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリル酸(塩)架橋体等の親水性高分子；各種界面活性剤；キレート剤；次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤を添加してもよい。

【0020】上記架橋重合体が水溶液重合で得られたものでゲル状である場合、すなわち含水ゲル状架橋重合体である場合、該架橋重合体は、必要に応じて乾燥し、乾燥の前および/または後で通常粉碎されて不定形破碎状架橋重合体とする。本発明に用いることのできる架橋重合体の含水率は特に限定されないが、好ましくは含水率は0.1重量%以上40重量%未満、より好ましくは0.2重量%以上20重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以上10重量%以下である。また本発明の製造方法に用いることのできる架橋重合体の粒径は、通

常平均粒径が $10\mu\text{m}$ ~ $1500\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ 、より好ましくは $50\mu\text{m}$ ~ $800\mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $75\mu\text{m}$ を越えて $700\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $150\mu\text{m}$ を越えて $600\mu\text{m}$ 以下のものである。

【0021】次に、本発明の吸水性樹脂粉末の製造方法における特徴である、前記架橋重合体粒子の研磨について説明する。本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂粉末の形状の例を、図2(B)に示す。本発明における「研磨」の定義は、外力を加えて、重合体粒子を、破壊または摩擦によって、比表面積の減少を図る機械的単位操作をいう。したがって、同じ粒度分布において比較した場合、「研磨」は、比表面積の増大が起こる「粉碎」とは異なる概念である。

【0022】また、別の言い方をすれば、本発明における「粉碎」とは、水溶液重合によってできたゲルないし、好ましくはゲルを乾燥して得られた固体状物質を、割る力などの外力によって破壊し、粒径を小さくする機械的操作をいい、粉碎は主に粒子の全体あるいは内部で行われる。それに対して、本発明における「研磨」とは、粉碎によって得られる角張った部分や尖った部分を有する粒子から、その凸部を取り除くことによって、粒子表面を滑らかにする機械的操作をいい、したがって、研磨は主に粒子の表面で行われる。そして、本発明の吸水性樹脂粉末の製造方法においては、架橋重合体粒子を嵩比重が $0.72(\text{g}/\text{ml})$ 以上に増大するまで(表面を)研磨する工程を含むことを特徴とする。なお、ここにいう嵩比重とは、研磨により発生した(削り取られた)微粉を除去した後の粒子の嵩比重をいう。また、除去した微粉は必要に応じて回収して再利用してもよい(吸水性樹脂の微粉回収方法は、例えば、米国特許第4,950,692号、米国特許第5,064,582号、米国特許第5,264,495号、米国特許第5,478,879号、欧州特許第812,873号、欧州特許第885,917号、欧州特許第844,270号などに記載されている)。

【0023】また、ここにいう微粉とは、例えば、 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $212\mu\text{m}$ 以下などの、一定の粒径以下の粒子である。また、微粉の除去方法はふるいをを用いてふるい分けする方法や、気流によって除去する方法が挙げられる。なお、微粉を除去する際、微粉を完全に除去することは、分級効率などから困難であり、よって、通常、目的の微粉の50wt%以上、好ましくは70wt%以上、より好ましくは90wt%以上、除去すればよい。本発明においては、前記の方法によって得られた架橋重合体粒子に対して、研磨を行い、該研磨後には後述の表面処理を行うことが好ましい。前記の方法によって得られた架橋重合体の粒子形状は、不定形破碎状で、角ばった部分やヒダヒダの形状の部分が存在しており(図2

(A)、図9参照)、この研磨操作によって比較的丸み

を帯びた形状となる(図2(B)、図8参照)。

【0024】本発明に係る研磨により、重合体粒子はより丸みを帯びて均一な形状となるので、研磨後の重合体の嵩比重は研磨前に比べて高くなり、研磨後の重合体の嵩比重は 0.72 g/ml 以上であることが好ましく、より好ましくは $0.72\sim 0.95\text{ g/ml}$ 、さらに好ましくは $0.73\sim 0.90\text{ g/ml}$ 、さらに好ましくは $0.74\sim 0.90\text{ g/ml}$ 、さらに好ましくは $0.75\sim 0.90\text{ g/ml}$ 、さらに好ましくは $0.76\sim 0.90\text{ g/ml}$ 、特に好ましくは $0.78\sim 0.90\text{ g/ml}$ 、最も好ましくは $0.79\sim 0.90\text{ g/ml}$ である。研磨後の嵩比重が 0.72 g/ml よりも低いと、最終的に得られる吸収体や吸収性物品における通液性が十分に向上しないうえに、得られる吸水性樹脂粉末の耐衝撃性(プロセスダメージ)に弱いので、好ましくない。また、 0.95 g/ml よりも高いと、膨潤時にゲル間の通液空間を確保することが困難になる場合が起こりうる。なお、本発明における嵩比重の値は、重合体の固形分(湿量基準)が95重量%以上の状態で測定した。

【0025】なお、「嵩比重」(単位： g/ml)は、粒子の集合体を一定容積の容器に充填した際の全体の重量を単位容積当たりの重量として表す値である。そして、容器に粒子を充填した場合、粒子間に隙間(空隙)が存在するため、嵩比重は、粒子の体積当たりの質量で表す値である「密度」や「真比重」(単位： g/cm^3)よりもほぼ空隙分低い値になる。また、嵩比重は、粒子の充填方法(粗充填と密充填)によって影響を受ける値であり、さらに、測定装置(嵩比重計)の種類によっても多少の値のふれが生じる。

【0026】嵩比重を測定する装置としては、例えば、JIS K-3362で示される装置、JIS K-6721で示される装置、ASTM D 1895-69で示される装置や、edana APPARENT DENSITY 460, 1-99で示される装置などが挙げられるが、これらの装置での測定値は必ずしも同じ値を示すものではなく、一概に比較することはできない。例えば、上記edana APPARENT DENSITY 460, 1-99で示される装置で測定した値は、本発明で用いた装置(JIS K-3362で示される装置)で測定した値に比べて多少高い値を示す傾向がある。また、測定条件によっても値が異なり、例えば、測定容器に吸水性樹脂粉末を充填する際に、振動を与えたり、測定装置を叩いたりすることによって、測定値が大きくなる。本発明においては、充填する際に振動を与えたり、測定容器を叩いたりすることなしに測定した。本発明における嵩比重の値は、後述する実施例において説明する測定装置、測定方法により得られた値を採用した。

【0027】本発明に係る研磨により、重合体粒子はよ

り丸みを帯びて均一な形状となるので、研磨後の重合体の平均粒径(D50)の研磨前からの減少は、粉碎の場合に比べて少なく、好ましくは40%以下、さらに好ましくは30%以下、より好ましくは25%以下である。40%を超えて研磨を行うと、吸水速度の低下、微粉発生量の増加などのため好ましくない。本発明に係る研磨を行うために用いる装置としては特に限定されないが、粒子を機械的に攪拌することにより、粒子表面を研磨することができる装置が好ましく、効果的な研磨を達成できる点で、ホモジナイザーまたはビンミルが特に好ましく、より好ましくは高速ホモジナイザーを使用する。ホモジナイザーとは、通常、固体と液体または液体と液体の2相系を懸濁液または乳濁液とする混合装置であるが、本発明では、架橋重合体粒子の研磨に有効であることを見出した。

【0028】例えば、本発明において、ホモジナイザーを用いて架橋重合体粒子を研磨する場合、回転数は1000~20000rpmが好ましく、より好ましくは3000~10000rpmであり、時間は、30秒~5時間が好ましく、より好ましくは1分~3時間、さらに好ましくは3分~2時間である。本発明に係る研磨により、前述のように架橋重合体粒子は丸みを帯びて均一な形状となるので、該粒子が集まった吸収体や吸収性物品において、通液できる空間が樹脂中全体に均一に存在することができ、粒子間の空隙が減少するにもかかわらず、粒子間の(加圧下の)通液性が向上する。

【0029】また、本発明に係る研磨により、前述のように吸水性樹脂粉末の嵩比重(g/ml)が高くなるので、得られる吸水性樹脂粉末を入れる容器(バッグ)がコンパクト化できたり、同じ容器に多量の吸水性樹脂粉末を充填できるなど、輸送面でのメリットも考えられる。さらに、本発明に係る研磨により、重合体粒子の角ばった部分やヒダヒダの形状の部分が除去されるので、樹脂を製造する過程での樹脂粒子どうしの衝突や樹脂と装置との衝突などによる該樹脂のダメージ(いわゆるプロセスダメージ)が少なくなり、該ダメージによる樹脂の物性低下を抑制できる。また、プロセスダメージに対してのみならず、製造後の輸送時や、吸水性物品の製造時、紙おむつ等などの実使用の際においても樹脂のダメージが軽減でき、物性低下が抑制できる。また、研磨後の粒子(吸水性樹脂粉末)は、従来の粒子(吸水性樹脂粉末)と比較して表面架橋剤との混合性が向上し、混合時のダマ(凝集体)も少なく、表面架橋が均一に行えるため、得られた吸水性樹脂粉末の吸収特性や耐プロセスダメージが向上する。

【0030】本発明の吸水性樹脂粉末の製造方法では、上記の様に得られた、研磨処理した架橋重合体粒子(吸水性樹脂粉末)にさらに表面架橋剤を混合し、表面架橋処理する工程を含むことが好ましい。表面架橋することによって、粒子間の凝集を低減させたり、加圧下の

吸収特性を向上させることが可能であり、さらに、研磨処理した架橋重合体（吸水性樹脂粉末）に表面架橋処理を施すことによって、加圧下の吸収特性を損なうことなく、加圧下の通液性を向上させることができる。本発明に用いることのできる表面架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、グリセロリン酸、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジアミン等の多価アミン化合物や、それらの無機塩ないし有機塩（例えば、アジチニウム塩等）；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1, 2-エチレンビスオキサゾリン、ポリイソプロピルオキサゾリンやその共重合体等の多価オキサゾリン化合物；1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、1, 3-ジオキサパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物、および、その多価アミン付加物（例えばハーキュレス製カイメン；登録商標）； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物又は塩化物等の

多価金属化合物等が挙げられる。これらの中で未反応の表面架橋剤が残存した場合の安全性を考慮すると、多価アルコールおよびアルキレンカーボネート化合物が好ましい。特に、表面架橋剤としては多価アルコールを含むものが好ましい。

【0031】これら表面架橋剤は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。2種類以上の表面架橋剤を併用する場合には、溶解度パラメータ（SP値）が互いに異なる第1表面架橋剤および第2表面架橋剤を組み合わせることにより、吸収特性がさらに一層優れた吸水性樹脂を得ることができる。なお、上記の溶解度パラメータとは、化合物の極性を表すファクターとして一般に用いられる値である。上記の第1表面架橋剤は、架橋重合体（吸水性樹脂粉末）が有するカルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメータが $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ ($0.0256 \text{ (J/m}^3)^{1/2}$) 以上の化合物であり、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が該当する。上記の第2表面架橋剤は、架橋重合体（吸水性樹脂粉末）が有するカルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメータが $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ ($0.0256 \text{ (J/m}^3)^{1/2}$) 未満の化合物であり、例えばグリセロールポリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 3-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール等が該当する。

【0032】本発明における研磨処理後の架橋重合体（吸水性樹脂粉末）に対して必要により用いる表面架橋剤の使用量は、架橋重合体（吸水性樹脂粉末）および表面架橋剤の組み合わせ等にもよるが、乾燥状態の該架橋重合体（吸水性樹脂粉末）100重量部に対して0.005~10重量部の範囲内、より好ましくは0.05~5重量部の範囲内とすればよい。上記の第1表面架橋剤と第2表面架橋剤を併用する場合、第1表面架橋剤の使用量は、好ましくは0.01~8重量部、より好ましくは0.1~5重量部であり、第2表面架橋剤の使用量は、好ましくは0.001~1重量部、より好ましくは0.005~0.5重量部の範囲内とすればよい。上記の範囲内で表面架橋剤を用いることにより、尿や汗、経血等の体液（水性液体）に対する吸収特性をさらに一層向上させることができる。表面架橋剤の使用量が0.005重量部未満では、架橋重合体（吸水性樹脂粉末）の表面近傍の架橋密度をほとんど高めることができず、吸収特性が向上しない場合がある。また、表面架橋剤の使用量が10重量部より多い場合には、該表面架橋剤が過剰となり、不経済であるとともに、架橋密度を適正な値

に制御することが困難となり吸水倍率が向上しない恐れがある。

【0033】本発明において、研磨処理後の架橋重合体（吸水性樹脂粉末）と表面架橋剤とを混合する場合には、水を用いることが好ましい。この際、使用される水の量は、架橋重合体の種類や粒度や含水率に応じて異なるが、架橋重合体（吸水性樹脂粉末）の固形分100重量部に対し、0.5～10重量部、好ましくは0.5～3重量部の範囲である。水の使用量が10重量%を越えると吸水倍率が低下してしまうことがある。0.5重量%よりも少ないと、加圧下吸水倍率を向上させることができなくなるおそれがある。また、本発明において架橋重合体（吸水性樹脂粉末）と表面架橋剤とを混合する場合、親水性有機溶媒を用いてもよい。用いられる親水性有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、トールアルコール、プロピレングリコール等のアルコール；アセトン等のケトン類；ジオキサン、アルコキシ（ポリ）エチレングリコール、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N、N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類が挙げられる。使用される有機溶媒の量は、架橋重合体（吸水性樹脂粉末）の種類や粒度によって異なるが、通常、架橋重合体（吸水性樹脂粉末）100重量部に対し0～10重量部、好ましくは0～5重量部、より好ましくは0.1～5重量部の範囲である。

【0034】本発明において、架橋重合体（吸水性樹脂粉末）と表面架橋剤の混合はシクロヘキサン、ペンタン等の有機溶媒中に該架橋重合体（吸水性樹脂粉末）を分散させた状態で行ってもよいが、その方法としては、例えば、必要により水及び／または親水性有機溶媒と表面架橋剤とを予め混合した後、次いで、該混合物を架橋重合体に噴霧あるいは滴下混合する方法が挙げられ、好ましくは噴霧する方法であり、噴霧される液滴の大きさは、300 μ m以下が好ましく、200 μ m以下がより好ましい。混合に水を用いる場合、水不溶性微粒子粉体や界面活性剤を共存させてもよい。

【0035】前記混合に用いられる好適な混合装置は、均一な混合を確実にするため大きな混合力を生み出せることが必要である。本発明に用いることのできる混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動型炉ロータリーディスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュウ型押出機等が好適である。本発明の吸水性樹脂粉末の製造方法では、研磨処理した架橋重合体（吸水性樹脂粉末）に、好ましくは表面架橋剤とを混合した後、吸水性樹脂粉末の表面近傍を架橋させる際に、必要により、加熱処理を

行う。

【0036】本発明で加熱処理を行う場合、処理時間は、1分～180分が好ましく、3分～120分がより好ましく、5分～100分がさらに好ましい。処理温度は80～250℃の範囲が好ましく、100～210℃の範囲がより好ましく、120～200℃の範囲がさらに好ましい。加熱温度が80℃未満では、加熱処理に時間がかかり生産性の低下を引き起こすのみならず、均一な架橋が達成されず、優れた吸水性樹脂粉末が得られなくなる恐れがある。また処理温度が250℃を越えると、得られる吸水性樹脂粉末がダメージを受け、吸水倍率に優れたものが得られにくいことがある。

【0037】加熱処理は通常の乾燥機または加熱炉を用いて行うことができ、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、ディスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、および赤外線乾燥機が例示される。上記表面架橋を行うことにより、好ましくは、0.9重量%生理食塩水に対する0.7psi（4.83kPa）加圧下の吸水倍率が20（g/g）以上、より好ましくは23（g/g）以上、さらに好ましくは25（g/g）以上、さらにより好ましくは27（g/g）以上、特に好ましくは28（g/g）以上の吸水性樹脂粉末とされる。なお、前記物性は、後述の機械的ダメージ試験を受ける前の物性であるが、本発明の吸水性樹脂粉末は、従来と異なり、機械的ダメージを受けた後も前記物性が維持される、あるいは、ほとんど低下しない、優れた吸水性樹脂粉末である。

【0038】上記の本発明に係る吸水性樹脂粉末の製造方法においては、さらに、必要に応じて、消臭剤、抗菌剤、香料、二酸化珪素や酸化チタン等の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、可塑剤、粘着剤、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類、キレート剤、殺菌剤、ポリエチレングリコールやポリエチレニンなどの親水性高分子、パラフィンなどの疎水性高分子、ポリエチレンやポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂、ポリエステル樹脂やユリア樹脂などの熱硬化性樹脂等を添加する等、吸水性樹脂粉末に種々の機能を付与する工程を含んでいてもよい。

（吸水性樹脂粉末）本発明に係る不定形破砕状吸水性樹脂粉末は、嵩比重が0.74（g/ml）以上であり、かつ、0.9重量%生理食塩水に対する0.7psi（4.83kPa）加圧下の吸水倍率が20（g/g）以上であることを特徴とし、例えば、前述の本発明に係る製造方法によって得ることができるものであるが、前記製造方法により限定されるものではない。

【0039】従来の不定形破砕状吸水性樹脂粉末において、0.9重量%生理食塩水に対する0.7psi（4.83kPa）加圧下の吸水倍率が20（g/g）以上である場合、嵩比重は0.74（g/ml）未満のもののみしか開示されておらず、前記の本発明に係る不

定形破碎状吸水性樹脂粉末は新規な樹脂である。嵩比重が 0.74 (g/ml) 以上であると、通液できる空間が樹脂全体に均一に分布するため、通液性が向上する。一方、逆相懸濁重合により得られた、粒子径が比較的小さいあるいは球形の吸水性樹脂は、パルプに固定化することが困難で、吸水性物品に不適当なうえ、最密充填となりやすく、通液できる粒子間の空間部分が少なくなりすぎて、(加圧下の)通液性が低下する。したがって、前記の本発明に係る吸水性樹脂粉末は、吸水性と(加圧下の)通液性の両方の性能向上が両立できた樹脂である。従来は、高加圧下のゲルの通液性を確保するためには、ゲルの架橋密度を増やしたり、添加剤を加えることによって、吸収特性を犠牲にする必要があり、一方、高い吸収特性(吸水倍率)を確保するためには、通液性が犠牲になっていたため、吸水性と(加圧下の)通液性の両立は困難であったが、本発明の吸水性樹脂粉末はそれを可能にしたものである。

【0040】また、嵩比重が 0.74 (g/ml) 以上であると、得られる吸水性樹脂粉末を入れる容器(パック)がコンパクト化できるなど、輸送面でのメリットもある。さらに、樹脂粒子に余分な凹凸が少ないので、吸水性樹脂粉末の製造工程で該樹脂を移送したり、おむつを製造する時の、プロセスダメージや実使用での樹脂粒子の受けるダメージが少ないという利点も有する。なお、嵩比重を 0.74 (g/ml) 以上にすることで、本発明では、吸水性樹脂粉末の水可溶分も減少するという予想外の利点も見い出された。本発明に係る不定形破碎状吸水性樹脂粉末においては、加圧下の通液性が良くなる点とプロセスダメージが少なくなる点で、嵩比重は、好ましくは 0.75 (g/ml) 以上、より好ましくは 0.76 (g/ml) 以上、さらに好ましくは 0.78 (g/ml) 以上、特に好ましくは 0.79 (g/ml) 以上である。また、嵩比重の上限は、好ましくは 0.95 (g/ml) 以下、より好ましくは 0.90 (g/ml) 以下である。上限が 0.95 (g/ml) を超えてしまうと、粒子が密に充填されすぎてしまうので、かえって(加圧下の)通液性が低下する場合があります、好ましくない。

【0041】本発明における 0.3 psi (2.07 kPa)加圧下の通液性は、オムツなどの吸収性物品において、幼児の体重を考慮した際の吸水性樹脂粉末の粒子間の通液性である。ところが、かかる 0.3 psi (2.07 kPa)加圧下の通液性は、 0.3 psi (2.07 kPa)加圧下の吸水倍率が高いだけの吸水性樹脂粉末では達成されないことが見い出された。なお、従来、 0.3 psi (2.07 kPa)加圧下の吸水倍率が 20 (g/g) 以上の吸水性樹脂粉末や、嵩比重が約 $0.4 \sim$ 最大数 0.7 (g/ml) 程度の粉碎工程を経た吸水性樹脂粉末が知られていた(例えば、特開昭61-200102号公報の実施例では、嵩比重 $0.$

$40 \sim 0.46 \text{ (g/ml)}$ の吸水性樹脂粉末が開示されている)。しかし、一般に、加圧下の吸水倍率は荷重が増すに従って低下することにより、 0.3 psi (2.07 kPa)加圧下の吸水倍率が高い吸水性樹脂粉末であっても、 0.7 psi (4.83 kPa)加圧下の吸水倍率が必ずしも高いとは限らない。同じ 0.3 psi の加圧下吸水倍率を示す吸水性樹脂粉末であっても、その製法や高分子構造などによって、 0.7 psi の値はそれぞれ異なる値を示すものである。

【0042】そこで、本発明者は、 0.3 psi (2.07 kPa)加圧下の通液性を改善するために、吸水性樹脂粉末の 0.7 psi (4.83 kPa)加圧下の吸水倍率を高め、さらに、嵩比重を高めることによって、かかる課題を達成した。すなわち、本発明では、前記方法により、架橋重合体(表面)を研磨することによって、吸水性樹脂粉末の嵩比重を従来より高め、かつ、 0.7 psi (4.83 kPa)加圧下の吸水倍率を従来より高めることによって、 0.3 psi (2.07 kPa)加圧下の通液性の改善を達成し、さらに吸水性樹脂粉末のプロセスダメージを低減することができたのである。

【0043】また、本発明に係る不定形破碎状吸水性樹脂粉末における、 0.9 重量%生理食塩水に対する 0.7 psi (4.83 kPa)加圧下の吸水倍率は、好ましくは 23 (g/g) 以上、より好ましくは 25 (g/g) 以上、さらに好ましくは 27 (g/g) 以上、特に好ましくは 28 (g/g) 以上である。なお、前記物性は、後述の機械的ダメージ試験を受ける前の物性であるが、本発明の吸水性樹脂粉末は、従来と異なり、機械的ダメージを受けた後も、前記物性が維持される、あるいは、ほとんど低下しない、優れた吸水性樹脂粉末である。本発明に係る不定形破碎状吸水性樹脂粉末は、先の製造方法の説明において述べたものと同様の理由により、前記樹脂粉末の表面近傍が架橋されたものであることが好ましく、さらにその架橋が多価アルコールを含む表面架橋剤を用いてなされたものであることが好ましい。表面架橋剤の種類や表面架橋の方法等は、前述と同様である。

【0044】本発明で得られた吸水性樹脂粉末の平均粒径は、好ましくは $150 \sim 600 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $300 \sim 600 \mu\text{m}$ である。また、 $150 \mu\text{m}$ 以下の微粉末は、吸水性樹脂粉末全量に対して通常 10 重量%以下であり、好ましくは 5 重量%以下である。本発明に係る不定形破碎状吸水性樹脂粉末は、分光色差計等を用いて測定した明度(明度指数) L 値が、好ましくは 85 以上であり、色度(クロマチックネス指数)を示す a 値、 b 値が、好ましくは、 a 値が ± 2 の範囲、 b 値が $0 \sim 9$ の範囲である。これら L 値、 a 値、 b 値の値が上記範囲を外れると、吸水性樹脂粉末の表面に褐色の着色が見られる傾向があり、特に、吸収体中の吸水性樹脂

濃度(重量%)が高い場合には吸収体中で吸水性樹脂の粒子が黄ばんだ斑点状に見えることがあるため、消費者に好まれない。かかる明度や色度は、原料(モノマー、開始剤など)およびその純度や、製造条件(加熱温度や時間)などで決定されるが、通常前記した本発明の条件を適宜行えばよい。

【0045】本発明に係る不定形破砕状吸水性樹脂粉末、あるいは、本発明の製造方法により得られた吸水性樹脂粉末は、プロセスダメージ(機械的ダメージ)による物性の低下が少なく、機械的ダメージ試験(後述実施例において説明)後の吸水倍率が、好ましくは25(g/g)以上、より好ましくは30(g/g)以上、さらに好ましくは35(g/g)以上である。また、水可溶成分は前述した範囲と同様であり、好ましくは20重量%以下、より好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは12重量%以下、さらにより好ましくは10重量%以下である。

(吸収体)本発明に係る吸収体は、前記の本発明に係る不定形破砕状吸水性樹脂粉末と、親水性繊維等の繊維基材とを含んでなることを特徴としている。そして、吸収体が例えば吸水性樹脂粉末と親水性繊維とからなる場合には、吸収体の構成としては、例えば、吸水性樹脂粉末と親水性繊維とを均一に混合したものを含む構成が本発明の効果を十分発揮させる上で好ましい。この場合、吸水性樹脂粉末と親水性繊維との重量比率は、通常、20:80~90:10の範囲であり、好ましくは、30:70~90:10の範囲、より好ましくは、40:60~80:20の範囲であり、さらに好ましくは、50:50~80:20の範囲である。本発明の吸水性樹脂粉末は、その表面が研磨され、通液性に優れたものであるため、その特徴を最大限に発揮するには、吸水性樹脂粉末の比率が30重量%以上であることが好ましく、40重量%以上であることがより好ましい。このようなものとしては例えば吸水性樹脂粉末と親水性繊維とを均一に混合した構成；吸水性樹脂粉末と親水性繊維とを均一に混合して層状に形成し、この上に層状に形成した親水性繊維を積層した構成；吸水性樹脂粉末と親水性繊維とを均一に混合して層状に形成し、これと層状に形成した親水性繊維との間に吸水性樹脂粉末を挟持した構成等を例示することができる。またこの他にも層状に形成した親水性繊維間に吸水性樹脂粉末を挟持した構成等でもよい。さらに、吸収体は、吸水性樹脂粉末に対して特定量の水を配合することによって該吸水性樹脂粉末をシート状に形成してなる構成であってもよい。尚、吸収体の構成は、上記例示の構成に限定されるものではない。

【0046】上記の繊維基材の例としては、例えば、木材から得られるメカニカルパルプやケミカルパルプ、セミケミカルパルプ、溶解パルプ等のセルロース繊維、レーヨン、アセテート等の人工セルロース繊維等の親水性繊維が挙げられる。上記例示の繊維のうち、セルロース

繊維が好ましい。また、親水性繊維は、ポリアミドやポリエステル、ポリオレフィン等の合成繊維、を含有していてもよい。尚、繊維基材は、上記例示の繊維に限定されるものではない。また、吸収体における親水性繊維等の繊維基材の割合が比較的少ない場合には、接着性バインダーを用いて吸収体、つまり、親水性繊維同士を接着させてもよい。親水性繊維同士を接着させることにより、吸収体の使用前や使用中における該吸収体の強度や保形性を高めることができる。

【0047】上記の接着性バインダーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、1-ブテン-エチレン共重合体等のポリオレフィン繊維等の熱融着繊維や接着性を有するエマルジョン等を例示できる。これら接着性バインダーは、単独で用いてもよく、また、2種類以上を混合して用いてもよい。親水性繊維と接着性バインダーとの重量比は、50/50~99/1の範囲内が好ましく、70/30~95/5の範囲内がより好ましく、80/20~95/5の範囲内がさらに好ましい。本発明に係る吸収体は、前述の本発明に係るプロセスダメージに強い吸水性樹脂粉末を用いて製造されるので、吸収体製造時にも物性低下が少なく、よって、高吸収性と高通液性の両立等、本発明の吸水性樹脂粉末の有する効果を吸収体中でも発現できる。

(吸収性物品)本発明に係る吸収性物品は、前記の本発明に係る吸収体からなる吸収層を含んでなることを特徴とする。

【0048】本発明に係る吸収性物品は、好ましくは、このような吸収体からなる吸収層を、透液性を有する表面シート、不透液性を有する背面シートの間に挟持するが、この吸収層の上面あるいは表面シートの裏面、表面シートの上面に液拡散を助ける、不織布、セルロース、架橋セルロース等よりなる拡散層を配置することもできる。本発明に係る吸収性物品は、上記構成の吸収体からなる吸収層を有してなるので、上述したよう優れた吸収特性と優れた通液性とを両立して備えている。吸収性物品としては、具体的には、例えば、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料等が挙げられるが、特に限定されるものではない。吸収性物品は優れた吸収特性と通液性を備えているので、例えば該吸収性物品が紙オムツである場合には、尿の漏れを防止することができると共に、いわゆるドライ感を付与することができる。特に本発明の吸収性物品がオムツである場合には、本発明の吸収体からなる吸収層を含んでなり、前記吸収体中の不定形破砕状吸水性樹脂粉末の割合が30重量%以上であることが、通液性に優れたオムツとしての性能を十分に発揮できる点で好ましく、より好ましくは40重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上、特に好ましくは60重量%以上である。

【0049】上記の透液性を有するシート(以下、液透過性シートと称する)は、水性液体を透過する性質を備

えた材料からなっている。液透過性シートの材料としては、例えば、不織布、織布；ポリエチレンやポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド等からなる多孔質の合成樹脂フィルム等が挙げられる。上記の不透過性を有するシート（以下、液不透過性シートと称する）は、水性液体を透過しない性質を備えた材料からなっている。液不透過性シートの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンビニルアセテート、ポリ塩化ビニル等からなる合成樹脂フィルム；これら合成樹脂と不織布との複合材からなるフィルム；上記合成樹脂と織布との複合材からなるフィルム等が挙げられる。尚、液不透過性シートは、蒸気を透過する性質を備えていてもよい。

【0050】吸収層の構成は、特に限定されるものではなく、上記の吸収体を有していればよい。また、吸収層の製造方法は、特に限定されるものではない。さらに、液透過性シートと液不透過性シートとで吸収層を挟持する方法、即ち、吸収性物品の製造方法は、特に限定されるものではない。尚、上記の吸収体にさらに消臭剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、肥料、酸化剤、還元剤、キレート剤、水、塩類等を添加し、これにより、吸収体または吸収性物品に種々の機能を付与させてもよい。本発明に係る吸収性物品は、前述の本発明に係る吸水性樹脂粉末を用いて製造された吸収体からなるので、高吸収性と高通液性の両立等、本発明の吸水性樹脂粉末の有する効果を発現できる。

【0051】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、重合体、吸水性樹脂粉末の諸性能は、以下の方法で測定した。また、吸水性樹脂粉末の物性を測定した際の値は、流通や保存、または、吸収性物品との複合化などで該吸水性樹脂粉末が吸湿してしまっている場合、必要により、含水率補正することが好ましい。例えば、該吸水性樹脂粉末の含水率（湿量基準）が5重量%未満の場合、測定値は含水率補正せずにそのまま用いてもよいが、吸湿などによって含水率（湿量基準）が5重量%以上の場合、以下の実測値を含水率補正（例えば、5重量%）した値を用いるか、あるいは、測定に際して吸湿した吸水性樹脂粉末を予め乾燥（例えば、60℃の無風乾燥器中で減圧乾燥）しておくことが好ましい。

（無加圧下吸水倍率）吸水性樹脂粉末0.2gを不織布製の袋（60mm×60mm）に均一に入れ、0.9重量%生理食塩水中に浸漬した。60分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250Gで3分間水切りを行った後、袋の重量W1（g）を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂粉末を用いずに行い、その時の重量W0（g）を測定した。そして、これらW1、W0から、次式に従って無加圧下吸水倍率（g/g）を算出した。

【0052】無加圧下吸水倍率（g/g）＝（W1（g）－W0（g））／吸水性樹脂粉末の重量（g）（加圧下吸水倍率）まず、加圧下吸水倍率の測定に用いる測定装置について図3に基づいて説明する。図3に示すように、測定装置は、天秤11と、この天秤11上に載置された所定容量の容器12と、外気吸入パイプ13と、導管14と、ガラスフィルタ16と、このガラスフィルタ16上に載置された測定部15とからなっている。

【0053】上記の容器12は、その頂部に開口部12aを、その側面部に開口部12bをそれぞれ有している。容器12の開口部12aには外気吸入パイプ13が嵌入される一方、開口部12bには導管14が取り付けられている。また、容器12には、所定量の生理食塩水22が入っている。外気吸入パイプ13の下端部は、生理食塩水22中に没している。外気吸入パイプ13は、容器12内の圧力をほぼ大気圧に保つために設けられている。上記のガラスフィルタ16は、直径55mmに形成されている。そして、容器12およびガラスフィルタ16は、シリコーン樹脂からなる導管14によって互いに連通している。また、ガラスフィルタ16は、容器12に対する位置及び高さが固定されている。

【0054】上記の測定部15は、濾紙17と、支持円筒18と、この支持円筒18の底部に貼着された金網19と、おもり20とを有している。そして、測定部15は、ガラスフィルタ16上に濾紙17、底部に金網19を有する支持円筒18がこの順に載置されると共に、支持円筒18内部、つまり金網19上におもり20が載置されてなっている。金網19は、ステンレスからなり、400メッシュ（目開き38μm）に形成されている。また、金網19の上面、つまり金網19と吸水性樹脂粉末21との接触面の高さは、外気吸入パイプ13の下端面13aの高さと等しくなるように設定されている。そして、金網19上に、所定量および所定粒径の吸水性樹脂粉末が均一に散布されるようになっている。おもり20は、金網19上の吸水性樹脂粉末21に対して、0.7psi（4.83kPa）の荷重を均一に加えることができるように、その重量が調整されている。

【0055】上記構成の測定装置を用いて、吸水性樹脂粉末21の加圧下での吸水倍率を測定した。測定方法について以下に説明する。まず、容器12に所定量の0.9重量%生理食塩水22を入れ、外気吸入パイプ13を嵌入する等の所定の準備動作を行った。次に、ガラスフィルタ16上に濾紙17を載置すると共に、この載置動作に平行して、支持円筒18内部、つまり金網19上に、吸水性樹脂粉末0.9gを均一に散布し、この吸水性樹脂粉末21上におもり20を載置した。次いで、濾紙17上に、吸水性樹脂粉末21およびおもり20を載置した上記支持円筒18の金網19を、その中心部がガラスフィルタ16の中心部に一致するように載置した。

【0056】そして、濾紙17上に支持円筒18を載置した時点から、60分にわたって経時的に、該吸水性樹脂粉末21が吸水した生理食塩水22の重量(g)を天秤11の測定値から求めた。また、同様の操作を吸水性樹脂粉末21を用いないで行い、ブランク重量、すなわち、吸水性樹脂粉末21以外の例えば濾紙17等が吸収した生理食塩水22の重量(g)を、天秤11の測定値から求め、ブランク値とした。次いで、ブランク値を差し引く補正を行って、吸水性樹脂粉末21が実際に吸水した生理食塩水22の重量(g)を、吸水性樹脂粉末21の重量(0.9g)で除して、加圧下での吸水倍率(g/g)を算出した。

(加圧下通液量)図4に示す装置を用い、容器40に均一に入れた吸水性樹脂粉末(0.900g)を人工尿(1)中で0.3psi(2.07kPa)の加圧下、60分間膨潤させ、次に、0.3psi(2.07kPa)の加圧下、10分間の間に、膨潤したゲル44(の主に粒子間)を通過した0.69重量%塩化ナトリウム水溶液33の量(g)を測定した。

【0057】図4に示す装置としては、タンク31には、ガラス管32が挿入されており、ガラス管32の下端は、0.69重量%塩化ナトリウム水溶液33をセル41中の膨潤ゲル44の底部から、5cm上の高さに維持できるように配置した。タンク31中の0.69重量%塩化ナトリウム水溶液33は、コック付きL字管34を通じてセル41へ供給された。セル41の下には、通過した液を補集する容器48が配置されており、補集容器48は上皿天秤49の上に設置されていた。セル41の内径は6cmであり、下部の底面にはNo.400ステンレス製金網(目開き38μm)42が設置されていた。ピストン46の下部には液が通過するのに十分な穴47があり、底部には吸水性樹脂粉末あるいはその膨潤ゲルが、穴47へ入り込まないように透過性の良いガラスフィルター45が取り付けられてあった。セル41は、セルを乗せるための台の上に置かれ、セルと接する台の面は、液の透過を妨げないステンレス製の金網43の上に設置した。

【0058】測定値は、コック35を開いてから10分間に流れた液量(g)を上皿天秤により読み取った。人工尿(1)は、塩化カルシウムの2水和物0.25g、塩化カリウム2.0g、塩化マグネシウムの6水和物0.50g、硫酸ナトリウム2.0g、りん酸2水素アンモニウム0.85g、りん酸水素2アンモニウム0.15g、および、純水994.25gを加えたものを用いた。

(機械的ダメージ試験)図5に示すガラス製容器(山村硝子社製マヨネーズ瓶、商品名:A-29)に吸水性樹脂粉末30gとガラスビーズ(玉径約6mmの精密分留充填用ソーダ石灰ガラスビーズ)10gを入れた。これを、図6に示す分散機(東洋精機製作所社製、No.4

88試験用分散機)に備えられたクランプ間に挟み固定し、100V/60Hzで振動回転数750rpmの振動を30分間与えた。これにより、上記分散機に固定された容器は、分散機における上記クランプの取り付け面に対して左右に各々12.5°(合計25°)傾斜運動すると同時に、前後に各々8mm(合計16mm)振動することにより、容器内部の吸水性樹脂粉末に衝撃を与える。

【0059】上記衝撃は、吸水性樹脂粉末の製造工程中に吸水性樹脂粉末が受ける衝撃力を代表するものとして、経験的に定められた力であるが、製造後の輸送や収体製造時のダメージにも広く適用できるものである。

(嵩比重)図7に示す嵩比重測定器(蔵持科学器機製作所社製)を用い、JIS K 3362に準じて測定した。粒度による偏りを無くすため十分に混合された試料(吸水性樹脂粒子)120gをダンパー61を閉めた漏斗62に入れた後、速やかにダンパー61を開け、試料を受器63に落とした。受器から盛り上がった試料は、ガラス棒ですり落とした後、試料の入った受器の重さを0.1gまで正確に量り、次の式によって嵩比重を算出した。なお、嵩比重測定時の吸水性樹脂粉末の固形分(湿量基準)は95重量%以上で測定した。測定時の温度は25±2°Cであり、相対湿度は30~50%であった。また、吸水性樹脂粉末の固形分(湿量基準)が95重量%未満の場合、好ましくは、60°Cの無風乾燥器中で減圧乾燥し、固形分(湿量基準)を95重量%以上にした後測定することが好ましい。

$$【0060】S = (C - A) / B$$

S: 嵩比重(g/ml)

A: 受器の重さ(g)

B: 受器の内容積(100ml)

C: 試料の入った受器の重さ(g)

(比表面積)吸水性樹脂粉末の比表面積は、「BET(Brunauer-Emmett-Teller)一点法」により求めた。測定装置は、「検体全自動比表面積測定装置4-ソープU-1」(湯浅アイオニクス社製)を使用した。まず、吸水性樹脂粉末(試料は、予め篩により850~212あるいは850~150μmの範囲に分級した粒子)約5gを内容量約13cm³のマイクロセル(TYPE:QS-400)の中に入れ、窒素ガス気流下に試料入りマイクロセルを150°Cに加熱し、試料の脱気および脱水を充分に行った。次いで、ヘリウムガスと0.1%のクリプトンガスからなる混合ガス気流下に試料入りマイクロセルを-200°Cに冷却し、混合ガスを試料に平衡になるまで吸着させた。その後、試料入りマイクロセルの温度を室温まで戻し、混合ガスの試料から脱離を行い、クリプトン混合ガスの脱離量より吸水性樹脂粉末の比表面積を求めた。なお、試料入りマイクロセルの吸着-脱離工程は3回を行い、その平均量より吸水性樹脂粉末の比表面積(m²/g)を求め

た。

(重量平均粒径) 吸水性樹脂粉末を予め篩により、850~212または850~150 μm の範囲に分級した粒子の粒度分布(例えば、600 μm 、500 μm 、425 μm 、300 μm 、212 μm 、150 μm 、106 μm などのふりい)を対数確率紙にプロットした。これにより、重量平均粒子径(D50)を読み取った。

(含水率) 吸水性樹脂粉末1.000gを内径52mmのアリミカップに入れ、105℃の無風オープン中で3時間加熱乾燥した。粉末の乾燥減量(g)を水分として、含水率(重量%)を求めた。

(吸水性樹脂粉末の色の評価) 吸水性樹脂粉末の明度(明度指数)L値、色度(クロマチックネス指数)a値、b値について、日本電色工業(株)製分光式色差計(SZ-Σ80 COLOR MEASURING SYSTEM)を用いて、設定条件(反射測定/付属の粉末・ペースト試料台(30mm ϕ)/標準として粉末・ペースト用・標準丸白板NO. 2/30 ϕ 投光パイプ)にて、吸水性樹脂粉末の表面色を測定した。

(吸収体の吸収速度: コア・アクイジション) 吸水性樹脂粉末11.4gと木材パルプ6.2gを、ミキサーを用いて乾式混合した。得られた混合物を260mm \times 150mmの大きさのウェブに成形することにより、吸収体(吸収体中の吸水性樹脂粉末の割合が65重量%)を作製した。

【0061】一方、尿素1.9重量%、NaCl 0.8重量%、CaCl₂ 0.1重量%、および、MgSO₄ 0.1重量%の組成(残りは水)を有する人工尿(2)を調製した。上記吸収体の全体に、18g/cm²の荷重を均一に加えると共に、その吸収体の中心部分に、直径30mm、高さ120mmの円筒を押し当て、その円筒を垂直に立てた。次いで、その円筒に25℃の人工尿(2)50gを素早く(一気に)注ぎ、人工尿(2)を注ぎ始めた時点から、円筒中の人工尿(2)が中心より吸収体全体にすべて吸収されるまでの時間を測定し、1回目の吸収速度(秒)とした。その後、上記測定に用いた吸収体を用いて、50分間隔で同様の測定を2回繰り返し、2回目の吸収速度(秒)、および、3回目の吸収速度(秒)を測定した。

【0062】吸収体の液拡散性は、これら吸収速度が速い程、すなわち、秒数が短い程、高いと評価することができる。

(吸収性物品の性能評価: キューピー人形テスト) 吸水性樹脂粉末65重量部と木材パルプ35重量部を、ミキサーを用いて乾式混合した。得られた混合物を400メッシュ(目の大きさ38 μm)に形成されたワイヤスクリーン上にパッチ型空気抄造装置を用いて空気抄造することにより、120mm \times 400mmの大きさのウェブに成形した。さらにこのウェブを圧力2kg/cm²で5秒間プレスすることにより、坪量が約0.047g

/cm²の吸収体(吸収体中の吸水性樹脂粉末の割合が65重量%)を得た。

【0063】続いて、不透液性のポリプロピレンからなり、いわゆるレッグギャザーを有するバックシート(液不透性シート)、上記吸収体、および、透液性のポリプロピレンからなるトップシート(液透過性シート)を両面テープを用いてこの順に互いに貼着すると共に、この貼着物に2つのいわゆるテープファスナーを取り付けることにより、吸収性物品(オムツ)を得た。上記吸収性物品を、いわゆるキューピー人形(体長55cm、重量5kg)に装着し、この人形をうつ伏せ状態にした後、吸収性物品と人形との間にチューブを差し込み、人体において排尿を行う位置に相当する位置に、1回当たり50gの0.9重量%生理食塩水を、20分間隔で順次注入した。そして、注入した生理食塩水が吸収性物品に吸収されなくなって外部に漏れ出した時点で、この注入動作を終了し、この時まで注入した生理食塩水の合計量(g)を測定した。

【0064】上記の測定値を4回繰り返し、得られた4つの測定値の平均を求め、この値を吸収量(g)とした。吸収量が多いほど、吸収性物品の性能が良好であると評価した。

(可溶分量) 吸水性樹脂粉末0.5gを1000mlの脱イオン交換水中に分散させ、16時間攪拌した後、膨潤ゲルを濾紙で濾過した。そして、得られた濾液中の水溶性高分子、すなわち、吸水性樹脂粉末から溶出した可溶分量(重量%、対吸水性樹脂粉末)をコロイド滴定により測定した。

【0065】—参考例1—

シグマ型羽根を2本有する内容積10リットルのジャケット付きステンレス型双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で、75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g(単量体濃度33重量%)にポリエチレングリコールジアクリレート2.50gを溶解した反応液に、過硫酸アンモニウム2.4gおよびL-アスコルビン酸0.12gを攪拌しながら添加したところ、およそ1分後に重合が開始した。そして、生成したゲルを粉碎しながら、30~80℃で重合を行い、重合が開始して60分後に含水ゲル状架橋重合体(1)を取り出した。

【0066】得られた含水ゲル状架橋重合体(1)は、その径が約5mm以下に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状架橋重合体(1)を50メッシュ(目開き300 μm)の金網上に広げ、150℃で90分間熱風乾燥することによって架橋重合体である吸水性樹脂(A)を得た。

—参考例2—

ステンレス製バットに温度計、蓋を備えた反応器中で、65モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウム水溶液2000g(単量体濃度35重量%)にポリエ

チレングリコールジアクリレート 1.97 g を溶解した反応液に、5 重量%過硫酸ナトリウム水溶液 3.24 g および 0.5 重量% L-アスコルビン酸水溶液 2.92 g、5 重量% 2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 2 塩基酸塩(商品名: V-50、和光純薬工業社製)水溶液 3.24 g、0.35 重量%過酸化水素水溶液 3.34 g を攪拌しながら添加し、反応液を窒素脱気したところ、およそ 1 分後に重合が開始した。そして、反応容器の下面を 10°C に冷却しながら重合を行い、重合が開始して 10 分後に発熱のピーク温度(82°C)に達した。その後、反応器の下面を 60°C で 20 分間加熱した後、含水ゲル状架橋重合体(2)を取り出した。

【0067】得られた含水ゲル状架橋重合体(2)をミートチョッパー(平賀製作所社製、2枚ブレード、ダイス径 9.5 mm)でゲルの径が約 5 mm 以下になるように粉碎した。この粉碎された含水ゲル状架橋重合体(2)を 50 メッシュ(目開き 300 μ m)の金網上に広げ、170°C で 40 分間熱風乾燥することによって架橋重合体である吸水性樹脂(B)を得た。

—参考例 3—

ステンレス製バットに温度計、蓋を備えた反応容器中で、70 モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウム水溶液 2000 g(単量体濃度 39 重量%)にポリエチレングリコールジアクリレート 4.33 g を溶解した反応液に、20 重量%過硫酸ナトリウム水溶液 5.33 g および 0.5 重量% L-アスコルビン酸水溶液 3.20 g を攪拌しながら添加し、反応液を窒素脱気したところ、およそ 4 分後に重合が開始した。そして、反応容器の下面を 15°C に冷却しながら重合を行い、重合が開始して 16 分後に発熱のピーク温度(93°C)に達した。その後、反応器の下面を 80°C で 20 分間加熱した後、含水ゲル状架橋重合体(3)を取り出した。

【0068】得られた含水ゲル状架橋重合体(3)をミートチョッパー(平賀製作所社製、2枚ブレード、ダイス径 16 mm)でゲルの径が約 5 mm 以下になるように粉碎した。この粉碎された含水ゲル状架橋重合体(3)を 50 メッシュ(目開き 300 μ m)の金網上に広げ、170°C で 40 分間熱風乾燥することによって架橋重合体である吸水性樹脂(C)を得た。

—実施例 1—

参考例 1 で得られた架橋重合体である吸水性樹脂(A)をハンマーミル(ロストル:穴の径 3 mm)で粉碎した後、吸水性樹脂 150 g をホモジナイザー(日本精機社製、高速ホモジナイザー、Model: MX-7)に入れ、回転数 6000 rpm で約 1 時間研磨した。得られた吸水性樹脂を JIS 標準ふるい(目開き 850, 212 μ m)でふるい、850~212 μ m の粒度に分級した。得られた不定形破砕状の吸水性樹脂粉末(1)の無加圧下吸水倍率、可溶分量、嵩比重、平均粒径を測定し

た結果を表 1 に示した。また、得られた不定形破砕状の吸水性樹脂粉末(1)の粒子構造を示す電子顕微鏡写真を図 8 に示した。

【0069】—実施例 2—

参考例 1 で得られた架橋重合体である吸水性樹脂(A)をロールグラニューレーター(日本グラニューレーター(株)製、Model: GRN1041 型)で粉碎した後、吸水性樹脂 150 g をホモジナイザー(日本精機社製、高速ホモジナイザー、Model: MX-7)に入れ、回転数 6000 rpm で 25 分間研磨した。得られた吸水性樹脂を JIS 標準ふるい(目開き 850, 212 μ m)でふるい、850~212 μ m の粒度に分級した。得られた不定形破砕状の吸水性樹脂粉末(2)の無加圧下吸水倍率、可溶分量、嵩比重、平均粒径を測定した結果を表 1 に示した。

【0070】—実施例 3—

参考例 2 で得られた架橋重合体である吸水性樹脂(B)を手で解した後、吸水性樹脂 150 g をホモジナイザー(日本精機社製、高速ホモジナイザー、Model: MX-7)に入れ、回転数 6000 rpm で約 1 時間研磨した。得られた吸水性樹脂を JIS 標準ふるい(目開き 850, 212 μ m)でふるい、850~212 μ m の粒度に分級した。得られた不定形破砕状の吸水性樹脂粉末(3)の無加圧下吸水倍率、可溶分量、嵩比重、平均粒径を測定した結果を表 1 に示した。

【0071】—実施例 4—

参考例 2 で得られた架橋重合体である吸水性樹脂(B)を手で解した後、吸水性樹脂 150 g をホモジナイザー(日本精機社製、高速ホモジナイザー、Model: MX-7)に入れ、回転数 6000 rpm で約 15 分間研磨した。得られた吸水性樹脂を JIS 標準ふるい(目開き 850, 212 μ m)でふるい、850~212 μ m の粒度に分級した。得られた不定形破砕状の吸水性樹脂粉末(4)の無加圧下吸水倍率、可溶分量、嵩比重、平均粒径を測定した結果を表 1 に示した。

【0072】—実施例 5—

参考例 3 で得られた架橋重合体である吸水性樹脂(C)をハンマーミル(ロストル:穴の径 3 mm)で粉碎した後、吸水性樹脂 180 g をホモジナイザー(日本精機社製、高速ホモジナイザー、Model: MX-7)に入れ、回転数 6000 rpm で約 1.5 時間研磨した。得られた吸水性樹脂を JIS 標準ふるい(目開き 850, 212 μ m)でふるい、850~212 μ m の粒度に分級した。得られた不定形破砕状の吸水性樹脂粉末(5)の無加圧下吸水倍率、可溶分量、嵩比重、平均粒径を測定した結果を表 1 に示した。また、得られた不定形破砕状の吸水性樹脂粉末(5)の比表面積を測定したところ、0.011 m²/g であった。

【0073】—比較例 1—

参考例 1 で得られた架橋重合体である吸水性樹脂(A)

をハンマーミル（ロストル：穴の径3mm）で粉碎した後、得られた吸水性樹脂をJIS標準ふるい（目開き850, 212 μ m）でふるい、850～212 μ mの粒度に分級した。得られた不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末（1）の無加圧下吸水倍率、可溶分量、嵩比重、平均粒径を測定した結果を表1に示した。また、得られた不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末（1）の粒子構造を示す電子顕微鏡写真を図9に示した。

－比較例2－

参考例2で得られた架橋重合体である吸水性樹脂（B）をハンマーミル（ロストル：穴の径3mm）で粉碎した後、得られた吸水性樹脂をJIS標準ふるい（目開き850, 212 μ m）でふるい、850～212 μ mの粒度に分級した。得られた不定形破砕状比較吸水性樹脂粉

末（2）の無加圧下吸水倍率、可溶分量、嵩比重、平均粒径を測定した結果を表1に示した。

【0074】－比較例3－

参考例3で得られた架橋重合体である吸水性樹脂（C）をハンマーミル（ロストル：穴の径3mm）で粉碎した後、得られた吸水性樹脂をJIS標準ふるい（目開き850, 212 μ m）でふるい、850～212 μ mの粒度に分級した。得られた不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末（3）の無加圧下吸水倍率、可溶分量、嵩比重、平均粒径を測定した結果を表1に示した。また、得られた不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末（3）の比表面積を測定したところ、0.023m²/gであった。

【0075】

【表1】

－表面架橋前の物性－

	粉碎または 研磨前の 吸水性樹脂	無加圧下 吸水倍率 (g/g)	可溶分量 (重量%)	嵩比重 (g/ml)	平均粒径 (μ m)
実施例1	(A)	45	13	0.83	440
実施例2	(A)	45	14	0.77	460
実施例3	(B)	48	8.3	0.87	430
実施例4	(B)	50	10	0.73	480
実施例5	(C)	31	9.1	0.87	440
比較例1	(A)	46	15	0.66	520
比較例2	(B)	53	11	0.66	550
比較例3	(C)	31	9.7	0.64	560

実施例1～5は、研磨あり。
比較例1～3は、研磨なし。

表1は、表面架橋前の物性比較を示している。吸水性樹脂（A）を研磨する工程を含む実施例1（嵩比重0.83（g/ml））、実施例2（嵩比重0.77（g/ml））は、研磨しない比較例1（嵩比重0.66（g/ml））に比べて、可溶分量が減少している。なお、無加圧下吸水倍率は1時間浸漬した後の値であるが、飽和値は同等の46（g/g）であった。また、吸水性樹脂（B）を研磨する工程を含む実施例3（嵩比重0.87（g/ml））、実施例4（嵩比重0.73（g/ml））は、研磨しない比較例2（嵩比重0.66（g/ml））に比べて、可溶分量が減少している。なお、無加圧下吸水倍率は1時間浸漬した後の値であるが、飽和値は同等の53（g/g）であった。

【0076】また、吸水性樹脂（C）を研磨する工程を含む実施例5（嵩比重0.87（g/ml））は、研磨しない比較例3（嵩比重0.64（g/ml））に比べて、比表面積が約半分（0.023（m²/g）が0.011（m²/g）に減少）となり、かつ、可溶分量も減少している。

－実施例6－

実施例1で得られた不定形破砕状吸水性樹脂粉末（1）100重量部に、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03重量部、プロピレングリコール1重量部、水3重量部、2-プロパノール1重量部からなる表面架橋剤を混合した。上記混合物を185℃で30分間加熱処理して、不定形破砕状吸水性樹脂粉末（6）を得た。得られた不定形破砕状吸水性樹脂粉末（6）の無加圧下吸水倍率、加圧下吸水倍率、加圧下通液量、固形分、嵩比重を測定した結果を表2に示した。

【0077】－実施例7－

実施例2で得られた不定形破砕状吸水性樹脂粉末（2）100重量部に、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03重量部、プロピレングリコール1重量部、水3重量部、2-プロパノール1重量部からなる表面架橋剤を混合した。上記混合物を185℃で30分間加熱処理して、不定形破砕状吸水性樹脂粉末（7）を得た。得られた不定形破砕状吸水性樹脂粉末（7）の無加圧下吸水倍率、加圧下吸水倍率、加圧下通液量、固形分、嵩比重を測定した結果を表2に示した。

【0078】－実施例8－

実施例3で得られた不定形破砕状吸水性樹脂粉末(3) 100重量部に、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03重量部、プロピレングリコール1重量部、水3重量部、2-プロパノール1重量部からなる表面架橋剤を混合した。上記混合物を185°Cで30分間加熱処理して、不定形破砕状吸水性樹脂粉末(8)を得た。得られた不定形破砕状吸水性樹脂粉末(8)の無加圧下吸水倍率、加圧下吸水倍率、加圧下通液量、固形分、嵩比重を測定した結果を表2に示した。

【0079】-実施例9-

実施例4で得られた不定形破砕状吸水性樹脂粉末(4) 100重量部に、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03重量部、プロピレングリコール1重量部、水3重量部、2-プロパノール1重量部からなる表面架橋剤を混合した。上記混合物を185°Cで30分間加熱処理して、不定形破砕状吸水性樹脂粉末(9)を得た。得られた不定形破砕状吸水性樹脂粉末(9)の無加圧下吸水倍率、加圧下吸水倍率、加圧下通液量、固形分、嵩比重を測定した結果を表2に示した。

【0080】-実施例10-

実施例5で得られた不定形破砕状吸水性樹脂粉末(5) 100重量部に、1,4-ブタンジオール1重量部、水3重量部、2-プロパノール1重量部からなる表面架橋剤を混合した。上記混合物を195°Cで25分間加熱処理して、不定形破砕状吸水性樹脂粉末(10)を得た。得られた不定形破砕状吸水性樹脂粉末(10)の無加圧下吸水倍率、加圧下吸水倍率、加圧下通液量、固形分、嵩比重を測定した結果を表2に示した。

-比較例4-

比較例1で得られた不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末(1) 100重量部に、エチレングリコールジグリシジ

ルエーテル0.03重量部、プロピレングリコール1重量部、水3重量部、2-プロパノール1重量部からなる表面架橋剤を混合した。上記混合物を185°Cで30分間加熱処理して、不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末(4)を得た。得られた不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末(4)の無加圧下吸水倍率、加圧下吸水倍率、加圧下通液量、固形分、嵩比重を測定した結果を表2に示した。

【0081】-比較例5-

比較例2で得られた不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末(2) 100重量部に、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03重量部、プロピレングリコール1重量部、水3重量部、2-プロパノール1重量部からなる表面架橋剤を混合した。上記混合物を185°Cで30分間加熱処理して、不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末(5)を得た。得られた不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末(5)の無加圧下吸水倍率、加圧下吸水倍率、加圧下通液量、固形分、嵩比重を測定した結果を表2に示した。

【0082】-比較例6-

比較例3で得られた不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末(3) 100重量部に、1,4-ブタンジオール1重量部、水3重量部、2-プロパノール1重量部からなる表面架橋剤を混合した。上記混合物を195°Cで25分間加熱処理して、不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末(6)を得た。得られた不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末(6)の無加圧下吸水倍率、加圧下吸水倍率、加圧下通液量、固形分、嵩比重を測定した結果を表2に示した。

【0083】

【表2】

-表面架橋後の物性-

	粉碎または 研磨前の 吸水性樹脂	無加圧下 吸水倍率 (g/g)	加圧下吸水倍率 (g/g) 0.7psi	加圧下通液量 (g)	固形分 (重量 %)	嵩比重 (g/ml)
実施例6	(A)	3.9	2.4	375	98	0.83
実施例7	(A)	3.9	2.4	362	98	0.77
実施例8	(B)	4.7	2.7	519	98	0.86
実施例9	(B)	4.7	3.0	353	98	0.75
実施例10	(C)	2.7	2.6	1081	98	0.85
比較例4	(A)	4.2	2.5	175	98	0.68
比較例5	(B)	4.6	2.9	260	98	0.67
比較例6	(C)	2.7	2.6	1009	98	0.64

実施例6～10は、研磨あり。
比較例4～6は、研磨なし。

表2は、表面架橋後の物性比較を示している。吸水性樹脂(A)を研磨する工程を含む実施例6(嵩比重0.83(g/ml))、実施例7(嵩比重0.77(g/ml))、

1))は、研磨しない比較例4(嵩比重0.68(g/ml))に比べて、加圧下通液量が2倍以上に向上している。また、吸水性樹脂(B)を研磨する工程を含む実

施例8 (嵩比重0.86 (g/ml))、実施例9 (嵩比重0.75 (g/ml))は、研磨しない比較例5 (嵩比重0.67 (g/ml))に比べて、加圧下通液量が約2倍に向上している。さらに、吸水性樹脂(C)を研磨する工程を含む実施例10 (嵩比重0.85 (g/ml))は、研磨しない比較例6 (嵩比重0.64 (g/ml))に比べて、加圧下通液量が72 (g)向上している。

【0084】-比較例7-

比較例1で得られた不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末(1)100重量部に、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.015重量部、プロピレングリコール0.5重量部、水1.5重量部、2-プロパノール0.

45重量部からなる表面架橋剤を混合した。上記混合物を180°Cで15分間加熱処理して、不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末(7)を得た。得られた不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末(7)の無加圧下吸水倍率、加圧下吸水倍率、加圧下通液量、固形分、嵩比重を測定した。特に、加圧下吸水倍率については、2種類の荷重(0.3psiおよび0.7psi)を用いて測定した。なお、0.3psi(2.07kPa)加圧下吸水倍率は、前記測定方法において、荷重を0.7psi(4.83kPa)から0.3psi(2.07kPa)に変更することによって求めた。結果を表3に示した。

【0085】

【表3】

	粉碎または研磨前の吸水性樹脂	無加圧下吸水倍率 (g/g)	加圧下吸水倍率 (g/g)		加圧下通液量 (g)	固形分 (重量%)	嵩比重 (g/ml)
			0.3psi	0.7psi			
比較例7	(A)	43	33	12	40	98	0.67

比較例7の不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末(7) (嵩比重0.67 (g/ml))は、0.3psi(2.07kPa)加圧下の吸水倍率は33 (g/g)であるが、0.7psi(4.83kPa)加圧下の吸水倍率が12 (g/g)と低くなっており、実施例6と比較すると加圧下通液性が大きく減少していること(実施例6:375 (g)、比較例7:40 (g))がわかつ

た。

-実施例11~15、比較例8~10-

実施例6~10、比較例4~6で得られた吸水性樹脂粉末それぞれについて、機械的ダメージ試験を行った。結果を表4に示した。

【0086】

【表4】

-機械的ダメージ試験後の物性-

	粉碎または研磨前の吸水性樹脂	無加圧下吸水倍率 (g/g)	加圧下吸水倍率 (g/g) 0.7psi	加圧下通液量 (g)
実施例11	(A)	40 (39)	24 (24)	382 (375)
実施例12	(A)	39 (39)	24 (24)	358 (362)
実施例13	(B)	48 (47)	28 (27)	519 (519)
実施例14	(B)	46 (47)	29 (30)	317 (353)
実施例15	(C)	27 (27)	26 (26)	1081 (1081)
比較例8	(A)	41 (42)	19 (25)	158 (175)
比較例9	(B)	47 (46)	26 (29)	224 (260)
比較例10	(C)	27 (27)	25 (26)	865 (1009)

() 内は、機械的ダメージ試験前の値(表2参照)。

実施例11~15は、研磨あり。

比較例8~10は、研磨なし。

表4は、表面架橋後に機械的ダメージ試験を行ったものであるが、衝撃前の表2と比較して、嵩比重が0.74 (g/ml)以上である本発明の不定形破砕状吸水性樹脂粉末(6)~(10)は、機械的ダメージを与えても、ほとんど、あるいは、全く物性が低下しない。それに対して、嵩比重が0.74 (g/ml)未満である本発明の不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末(4)~(6)は、機械的ダメージによって、加圧下吸水倍率や、加圧下通液量が大きく低下する。本発明の不定形破砕状吸水

性樹脂粉末は、製造プロセスや、製造後の輸送や、吸水性物品の製造時に物性低下の少ない優れたものである。

【0087】-実施例16、比較例11-

実施例6および比較例4で得られた吸水性樹脂粉末それぞれについて、吸収体の吸収速度(コア・アクイジション)の測定、および、吸水性物品の性能評価(キューバー人形テスト)を行った。これら測定あるいは評価の方法は前述の通りである。結果を表5に示した。

【0088】

【表5】

- 吸収体および吸収性物品の性能評価 -

	吸収体			吸収性物品
	吸収速度 (秒)			吸収量 (g)
	1回目	2回目	3回目	
実施例16	44	52	82	300
比較例11	46	111	169	250

表5は、吸収体、および、吸収性物品（オムツ）の性能評価であるが、実施例6の不定形破砕状吸水性樹脂粉末（6）を用いた吸収体は、比較例4の不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末（4）を用いた吸収体に比べて、特に2回目、3回目の液吸収に要する秒数が半分以下になっており、吸収体の吸収速度が大きく向上している。また、実施例6の不定形破砕状吸水性樹脂粉末（6）を用いた吸収性物品（オムツ）は、比較例4の不定形破砕状比較吸水性樹脂粉末（4）を用いた吸収性物品（オムツ）に比べて、吸収性物品の総吸収量（g）も改善されている。

【0089】- 実施例17 -

実施例6～10の不定形破砕状吸水性樹脂粉末（6）～（10）について、色の評価を行ったところ、いずれの吸水性樹脂粉末も、L値が85以上（約88）、a値が±2の範囲内（約-0.6）、b値が0～9の範囲内（約6）であった。

【0090】

【発明の効果】本発明の吸水性樹脂粉末の製造方法によれば、吸水性は従来の高いレベルを保持したまま、通液性が従来に比べて大きく向上し、かつ、機械的ダメージに強くなる。また、本発明の製造方法で得られる吸水性樹脂粉末は、高吸水性を有し、かつ、嵩比重が高い、新規な樹脂粉末である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の吸水性樹脂粉末の製造工程の代表例を表す工程図。

【図2】本発明における粉碎後（研磨前）（A）および研磨後（B）の樹脂粉末の形状を表すイメージ図。

【図3】加圧下吸水倍率の測定に用いる測定装置の概略の断面図。

【図4】加圧下通液量の測定に用いる測定装置の概略の断面図。

【図5】機械的ダメージ試験に用いるガラス製容器の側面概略図（a）と平面概略図（b）。

【図6】機械的ダメージ試験に用いる分散機の概略図。

【図7】嵩比重の測定装置の概略図。

【図8】実施例1で得られた樹脂粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真。

【図9】比較例1で得られた樹脂粉末の粒子構造を示す

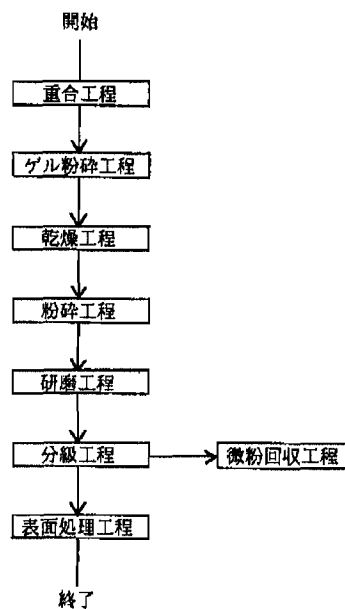
電子顕微鏡写真。

【符号の説明】

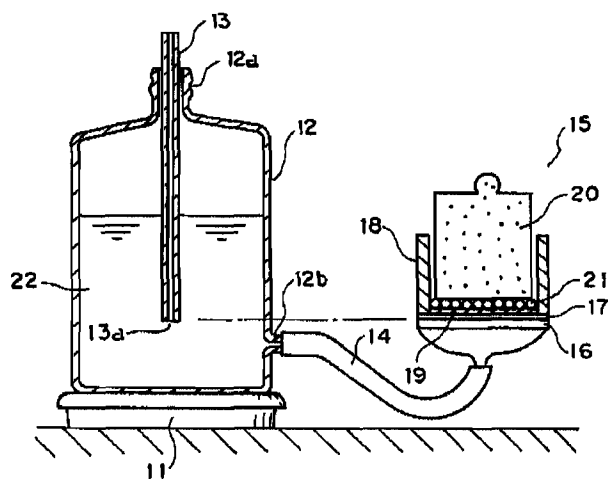
- 11 天秤
- 12 容器
- 12a 頂部開口部
- 12b 側面部開口部
- 13 外気吸入パイプ
- 13a 外気吸入パイプの下端面
- 14 導管
- 15 測定部
- 16 ガラスフィルタ
- 17 濾紙
- 18 支持円筒
- 19 金網
- 20 おもり
- 21 吸水性樹脂粉末
- 22 生理食塩水
- 31 タンク
- 32 ガラス管
- 33 0.69重量%塩化ナトリウム水溶液
- 34 コック付きL字管
- 35 コック
- 40 容器
- 41 セル
- 42 ステンレス製金網
- 43 ステンレス製金網
- 44 膨潤ゲル
- 45 ガラスフィルター
- 46 ピストン
- 47 ピストン中の穴
- 48 補集容器
- 49 上皿天秤
- 51 ガラス容器
- 52 分散機
- 53 上側クランプ
- 54 下側クランプ
- 61 ダンパー
- 62 漏斗
- 63 受器

【図1】

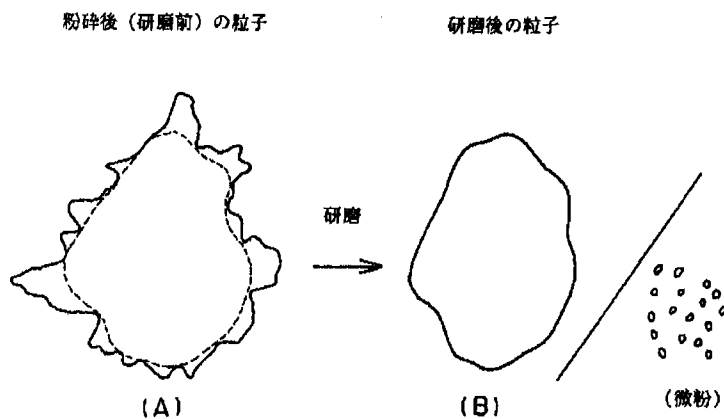
製造工程の例（ただし、これにより限定されない。）



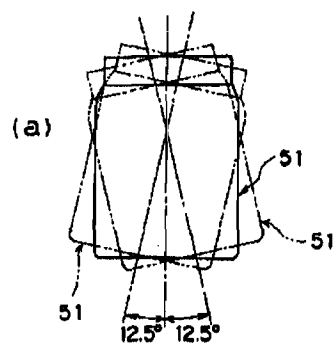
【図3】



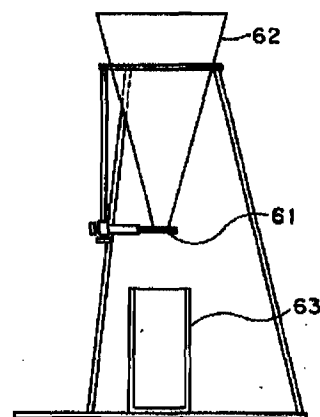
【図2】



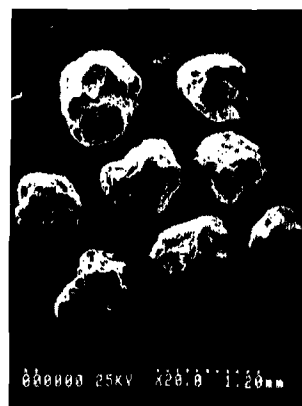
【図5】



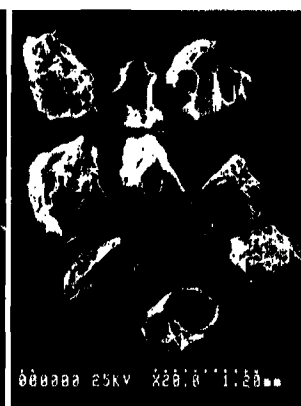
【図7】



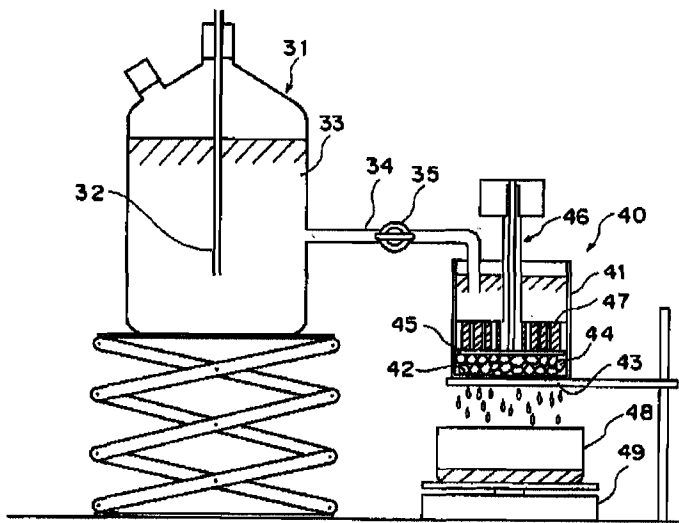
【図8】



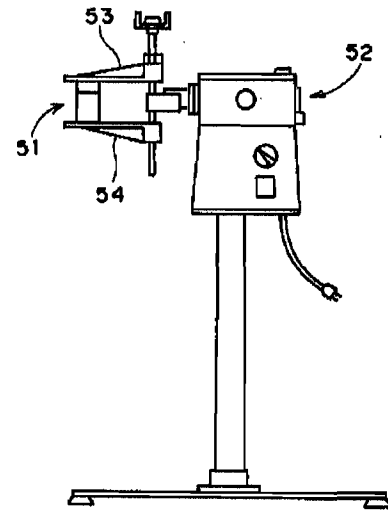
【図9】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷		識別記号	F I	メモード (参考)
C 0 8 J	3/24	C E R	C 0 8 J 3/24	C E R Z
	5/04	C E R		C E R
// A 6 1 F	13/53		A 6 1 F 5/44	H
	13/49			
	5/44		C 0 8 L 101/14	
A 6 1 L	15/60		A 4 1 B 13/02	D
C 0 8 L	101/14		A 6 1 F 13/18	3 0 7 A

(72) 発明者 三宅 浩司
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 入江 好夫
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 石崎 邦彦
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内